



(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 175563
(13) B1

② Numer zgłoszenia: 306516

②② Data zgłoszenia: 23.12.1994

⑤1 IntCl⁶:
C07D 319/06

54) **Nowe sole sodowe siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów i sposób ich wytwarzania**

**(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.06.1996 BUP 13/96**

**45 O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.01.1999 WUP 01/99**

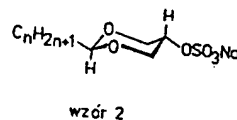
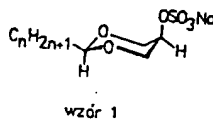
73 **Uprawniony z patentu:**
Politechnika Wroclawska, Wroclaw, PL

72 Twórcy wynalazku:
Andrzej Piasecki, Wrocław, PL
Bogdan Burczyk, Wrocław, PL
Adam Sokołowski, Wrocław, PL
Urszula Kotłewska, Nysa, PL

74 **Pełnomocnik:**
Guzikowska Dorota,
Politechnika Wrocławska

57 1. Nowe sole sodowe siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorze ogólnym 1 lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorze ogólnym 2, w których n wynosi 7-13.

2. Sposób wytwarzania nowych soli sodowych siarczanów pochodnych cis-i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych 1 i 2, w których n wynosi 7-13, **znamienny tym**, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych 3 i 4, w których n ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla z dodatkiem pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, po czym odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu wodorotlenku sodu lub węglanu sodu, lub kwaśnego węglanu sodu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość.



Nowe sole sodowe siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów i sposób ich wytwarzania

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe sole sodowe siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorze ogólnym 1 lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorze ogólnym 2, w których n wynosi 7-13.

2. Sposób wytwarzania nowych soli sodowych siarczanów pochodnych cis-i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych 1 i 2, w których n wynosi 7-13, **znamienny tym**, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych 3 i 4, w których n ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachloru węgla z dodatkiem pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, po czym odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu wodorotlenku sodu lub węglanu sodu, lub kwaśnego węglanu sodu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy pochodnej lub pochodnych 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1, 1:2,3 do 1:1,2:2,5.

4. Sposób wytwarzania nowych soli sodowych siarczanów pochodnych cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych 1 i 2, w których n wynosi 7-13, **znamienny tym**, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych 3 i 4, w których n ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachloru węgla, poddaje się reakcji z tritlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu tritlenku siarki-pirydyna, po czym odparowuje się rozpuszczalnik a pozostałość wprowadza do alkoholowo-wodnego roztworu wodorotlenku sodu lub węglanu sodu, lub kwaśnego węglanu sodu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosunek molowy pochodnej lub pochodnych 1,3-dioksanu do kompleksu zawiera się w granicach od 1:1,1 do 1:1,2.

* * *

Przedmiotem wynalazku są nowe sole sodowe siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami, odpowiednio, 1 i 2, w których n wynosi 7-13.

Nowe sole wykazują aktywność powierzchniową na granicach międzyfazowych i przeznaczone są do stosowania jako składniki aktywne środków piorących, zwilżających, spieniających, emulgujących, myjących, dyspergujących, samodzielnie lub w mieszaninach z innymi substancjami powierzchniowo aktywnymi, w wyrobach dla chemii gospodarczej, przemysłu włókienniczego.

Siarczany alkilowe otrzymywane w reakcji siarczanowania długołańcuchowych alkoholi alifatycznych lub w reakcji addycji kwasu siarkowego do węglowodorów nienasyconych i następnie neutralizacji powstałych kwasów alkilosiarkowych ogólnie dostępnymi wodorotlenkami lub gazowym amoniakiem, stanowią jedną z ważnych grup anionowych związków powierzchniowo czynnych o wielorakich zastosowaniach praktycznych, opisanych w monografii: W.M.Linfield (Ed.), Anionic Surfactants, Part I and II, M.Dekker Inc., New York, 1976.

Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3909460 i nr 3948953 znane są sole amonowe siarczanów, otrzymywanych z 5-cio członowych acetalu, 2-monopodstawionych lub 2,2-dipodstawionych 4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanów, użytych jako półprodukty hydrofobowe. Z polskiego opisu patentowego nr 162 441 znany jest sposób wytwarzania

powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych, otrzymywanych z 6-cio członowych cyklicznych acetalii: 2,5-dipodstawionych oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksanów użytych jako półprodukty hydrofobowe.

Wynalazek dotyczy nowych soli sodowych siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami odpowiednio 1 i 2, w których n wynosi 7-13.

Wynalazek dotyczy także sposobu wytwarzania nowych soli sodowych siarczanów pochodnych cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych 1 i 2, w których n wynosi 7-13.

Istota wynalazku polega na tym, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych 3 i 4, w których n ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla z dodatkiem pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, po czym odparowuje rozpuszczalnik a pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu wodorotlenku sodu lub węglanu sodu, lub kwaśnego węglanu sodu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość. Korzystne jest gdy stosunek molowy pochodnej lub pochodnych 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicy od 1:1,1:2,3 do 1:1,2:2,5.

Istota wynalazku polega i na tym, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych 3 i 4, w których n ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla, poddaje się reakcji z tritlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu tritlenek siarki-pirydyna, po czym odparowuje się rozpuszczalnik a pozostałość wprowadza do alkoholowo-wodnego roztworu wodorotlenku sodu lub węglanu sodu, lub kwaśnego węglanu sodu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość. Korzystne jest gdy stosunek molowy pochodnej lub pochodnych 1,3-dioksanu do kompleksu zawiera się w granicach od 1:1,1 do 1:1,2.

Zasadniczymi korzyściami wynalazku jest wytwarzanie anionowych związków powierzchniowo czynnych o wysokiej aktywności powierzchniowej, trwałość wytworzonych siarczanów w środowisku obojętnym oraz ich podatność na hydrolizę w środowisku kwaśnym do produktów nie wykazujących aktywności powierzchniowej, co czyni wytworzone siarczany mało uciążliwymi dla naturalnego środowiska.

Zasadniczymi korzyściami sposobu według wynalazku jest łatwa dostępność półproduktów hydrofobowych otrzymywanych zwłaszcza z czteroskładnikowych mieszanin cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów oraz cis- i trans-2-alkilo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanów, łatwość prowadzenia reakcji siarczanowania, łatwość uzyskiwania soli sodowych siarczanów oraz możliwość otrzymywania związków o zdefiniowanej budowie geometrycznej.

Przedmiot wynalazku wytwarza się według niżej podanych przykładów w reakcjach przedstawionych na schematach 1 i 2.

Przykład I

Do roztworu 0,01 kg, tj. 0,043 mola, cis-2-nonylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu w 0,070 dm³ osuszonego tetrachlorku węgla i 2·10⁻³ dm³ osuszonej pirydyny, wprowadza się przy intensywnym mieszaniu, w temperaturze pokojowej, w kilku porcjach, 8,3·10⁻³ kg, tj. 0,052 mola, kompleksu tritlenek siarki-pirydyna. Mieszanie kontynuuje się w tej temperaturze przez 1 godzinę, a następnie przez 6-8 godzin w temperaturze 310 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość wprowadza się stopniowo w temperaturze pokojowej do 0,1 dm³ alkoholowo-wodnego /3:1 v/v/ roztworu zawierającego 5,8·10⁻³ kg, tj. 0,055 mola, węglanu sodu. Po odparowaniu rozpuszczalników i krystalizacji pozostałości z alkoholu etylowego uzyskuje się 0,013 kg, tj. 91%-mol, powierzchniowo aktywnej soli sodowej siarczanu pochodnej cis-2-nonylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym $n=9$.

Wzór sumaryczny C₁₃H₂₅SO₆Na: zawartość C, H, S obliczona odpowiednio: 46,98, 7,58, 9,63%-wag.; wyznaczona odpowiednio 47,0, 7,6, 9,6%-wag.; temperatura topnienia 476-470 K.

Przykład II

Do roztworu 0,019 kg, tj. 0,0387 mola, trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu w 0,070 dm³ osuszonego tetrachlorku węgla i 2·10⁻³ dm³ osuszonej pirydyny, wprowadza się przy intensywnym mieszaniu, w temperaturze pokojowej, w kilku porcjach, 7,4·10⁻³ kg, tj. 0,0465

mola, kompleksu tritlenek siarki-pirydyna. Postępując dalej jak przykładzie I, uzyskuje się 0,013 kg, tj. 93% mol., powierzchniowo aktywnej soli sodowej siarczanu pochodnej trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 2, w którym $n=11$.

Wzór sumaryczny $C_{15}H_{25}SO_6Na$; zawartość C, H, S obliczona odpowiednio; 49,99, 8,69, 8,89 %-wag., wyznaczona, odpowiednio, 50,1, 8,7, 8,9 %-wag.; temperatura topnienia 476-477 K.

Przykład III

Do roztworu 0,050 kg, tj. 0,217 mola, mieszaniny cis- i trans-2-nonylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów w $0,35 \text{ dm}^3$ osuszonego tetrachlorku węgla i $0,044 \text{ dm}^3$ osuszonej pirydyny, wkrapla się w temperaturze 280-285 K, w czasie 1 godziny 0,0278 kg, tj. 0,239 mola, kwasu chlorosulfonowego, intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Po wkropleniu całości kwasu chlorosulfonowego, mieszanie kontynuuje się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie przez 6-8 godzin w temperaturze 310 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość wprowadza się stopniowo do $0,4 \text{ dm}^3$ alkoholowo-wodnego 3:1 v/v/ roztworu zawierającego 0,0192 kg, tj. 0,48 mola, wodorotlenku sodu w temperaturze pokojowej. Po odparowaniu rozpuszczalników i krystalizacji z alkoholu etylowego, uzyskuje się 0,671 kg, tj. 93%-mol., mieszaniny powierzchniowo aktywnych soli sodowych siarczanów, pochodnych cis- i trans-2-nonylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o ogólnych wzorach 1 i 2, w których $n=9$.

Wzór sumaryczny: $C_{13}H_{25}SO_6Na$; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 46,98, 7,58, 9,63 %-wag.; wyznaczona odpowiednio, 47,0, 7,7, 9,55; temperatura topnienia 482-488 K.

